

Requested Patent: JP3005329A
Title: PRODUCTION OF SYNTHETIC QUARTZ GLASS ;
Abstracted Patent: JP3005329 ;
Publication Date: 1991-01-11 ;
Inventor(s): TAKITA MASATOSHI; others: 01 ;
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD ;
Application Number: JP19890139619 19890601 ;
Priority Number(s): ;
IPC Classification: C03B8/02 ; C01B33/18 ;
Equivalents: JP2000567C, JP7017389B

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase purity by hydrolyzing methyl silicate in the presence of NH₃ and successively subjecting formed SiO₂ particles to decarbonizing by heating, sintering under reduced pressure and heating under ordinary pressure or elevated pressure.

CONSTITUTION: Methyl silicate is hydrolyzed at 40-50 deg.C in the presence of NH₃ as a catalyst and the resulting silica sol is subjected to solid-liq. separation to obtain SiO₂ powder of 400-1,000nm particle size. This SiO₂ powder is dehydrated and decarbonized by heating at about 800 deg.C in the presence of air, filled into a carbon case and sintered at 1,500-1,700 deg.C under 10-10Torr pressure to form quartz glass. This quartz glass is heated to 1,800-2,200 deg.C under 1-10 atm pressure to obtain high purity synthetic quartz glass free from bubbles and having high transparency and a very low rate of diffusion of impurities.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-5329

⑤Int. Cl.³C 03 B 8/02
C 01 B 33/18

識別記号

Z

庁内整理番号

6359-4G
6570-4G

④公開 平成3年(1991)1月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 合成石英ガラスの製造方法

⑰特 願 平1-139619

⑱出 願 平1(1989)6月1日

⑲発明者 滝田 政俊 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑲発明者 清水 孝明 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑳出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑代理人 弁理士 山本 亮一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

合成石英ガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. メチルシリケートをアンモニアの存在下で加水分解し、縮重合させてシリカ粒子を生成させたのち、これを酸化雰囲気において加熱して脱炭後、減圧下に1,500～1,700℃で焼結し、ついで常圧あるいは加圧下に1,800～2,200℃に加熱することを特徴とする合成石英ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は合成石英ガラスの製造方法、特に高純度で粘度が高く、ガス放出量が少ないことからプロセスチューブ、ポート、カンチレバーなどの半導体用耐熱治具に好適とされる合成石英ガラスの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

石英ガラスの製造については天然の水晶粉を減圧下に2,000℃付近の温度で熔融する方法がよく知られており、これについては炭化けい素を内張りした黒鉛ルツボに水晶粉を入れ、 10^{-2} ～ 10^{-4} トールの減圧下に2,000℃で熔融し、冷却の際に減圧を解除し、炭酸ガスによって圧力を加えて泡を肉眼では見えないように小さくするという方法がヘルベルゲル法と呼ばれている。そして、この方法で作られた石英ガラスはOH基含有量が極端に少なく、 $-Si-Si-$ 結合を含んでいるので高粘度であり、不純物拡散も遅いという特性をもっているため、半導体拡散部材、ランプなどに多く使用されている。

また、この石英ガラスの製造については発煙状シリカをバインダーを用いて成形し、減圧下に1,300～1,500℃で焼結させ、連続的に管引きするという方法、四塩化けい素の火炎加水分解法で生成した微粉末シリカスートをターゲットに付着、成長させて得た多孔質ガラス部材を減圧下で焼結させる方法も知られており、さらにはアルコ

キシシランを加水分解して得たシリカゾルをコロイダルシリカと混合し、成形したのち、減圧下に焼結するゾルーゲル法も知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、この天然石英を真空溶解する方法で得られる石英ガラスは純度がわるく、例えば Al が 20ppm、Fe が 1ppm、Na、K、Li、Ca が 1～2ppm であるために、これを半導体の拡散炉部材として使用すると不純物の拡散によってシリコンウェーハが汚染されてしまい、シリコン素子の集積度向上に大きな問題を与えるという不利があり、発煙状シリカを使用する方法には安価であるけれどもこれも Al、Fe が 500ppb、Na、K、Li、Ca が 2～300ppb で純度がそれ程良くなく、粘度も高くないという不利がある。

また、上記した四塩化けい素の火炎加水分解によるスート法は使用する酸水素の量が製品重量に比較して多量でコスト的に不利であるし、量産化、大型化が難しいという欠点がある。なお、シリカゾルとコロイダルシリカとを混合し成形する

ケートに特定し、これを充分精製したうえでアンモニアの存在下で加水分解させると粒径が大きく、孔径も大きく三次元マトリックス構造をもつ球状のシリカが容易に得られ、これを減圧下で焼結し、ついで高温で加熱すれば高純度で粘度の高く、しかも不純物の拡散速度の極めて遅い合成石英ガラスを得ることができることを見出し、この焼結条件、事後の加熱処理条件についての研究を進めて本発明を完成させた。

以下にこれをさらに詳述する。

〔作用〕

本発明の合成石英ガラスの製造方法はメチルシリケートをアンモニアの存在下で加水分解してシリカ粒子を生成させたのち、これを脱炭し、焼結し、加熱処理して石英ガラスとするものである。

本発明の方法における始発材は反応性に富んでおり、アンモニアの存在下では溶媒なしでも容易に粒径が 400～1,000nm である径の大きな球状シリカを生成するということからメチルシリケート

ゾルーゲル法は、乾燥と仮焼、焼結の速度が速いと割れてしまい、特に大型品にその傾向が強く、コスト高で量産化、大型化が難しいという欠点があり、さらに純度を高くするためには試薬、道具類の選択は勿論のこと、乾燥、仮焼、焼結をクリーンルーム内で行なわなければならないという不利がある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はこのような不利、欠点を解決した合成石英ガラスの製造方法に関するものであり、これはメチルシリケートをアンモニアの存在下で加水分解し、縮重合させてシリカ粒子を生成させたのち、これを酸化雰囲気において加熱して脱炭後、減圧下に 1,500～1,700℃ で焼結し、ついで常圧下あるいは加圧下に 1,800～2,200℃ に加熱することを特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは高純度で粘度が高く、無泡で透明性のよい合成石英ガラスを得る方法について種々検討した結果、ゾルーゲル法において始発材とされるアルコキシシランをメチルシリ

が選択されるが、このメチルシリケートは目的とする合成石英ガラスを高純度のものとするということから事前に蒸留操作などにより充分に精製したものとして供給する必要がある。

このメチルシリケートは加水分解によってシリカゾルとされるのであるが、この加水分解は公知の塩酸のような酸触媒の存在下で行なうと得られるシリカが粒子の小さいものとなるので、アンモニア触媒の存在下で行なう必要がある。このメチルシリケートをアンモニア触媒の存在下で加水分解すると得られるシリカは粒径が 400～1,000nm の大きい球状物となるし、このものはその表面に大きな孔をもっている非常に規則的な三次元マトリックス構造をもつものになる。

この加水分解反応は 40～50℃ で行なわせればよく、このようにして得られたシリカゾルは例えばフィルタープレスを使用して固液分離してシリカとすればよい。

このようにして得られたシリカ粉末はついでこれをカーボンケースに詰め、減圧下で焼結するの

であるが、この減圧は低ければ低い程よいけれども通常は 10^{-2} ～ 10^{-4} トールとすればよい。また、この焼結温度は $1,500^{\circ}\text{C}$ 未満では十分な焼結が行なわれず、したがって次段における加熱によって外觀上不透明なものとなるし、 $1,700^{\circ}\text{C}$ より高い温度とするとシリカ粒子に含有されている泡が成長して大きくなり、この泡が最後まで残るようになるので、これは $1,500^{\circ}\text{C}$ ～ $1,700^{\circ}\text{C}$ の範囲とする必要がある。

この焼結によってシリカは合成ガラスとされるが、本発明の方法ではこのようにして得た石英ガラスをさらに $1,800^{\circ}\text{C}$ ～ $2,200^{\circ}\text{C}$ に加熱処理する。すなわち、このようにして得られた焼結物としての石英ガラスは炉外に取り出したのち再度加熱するのであるが、この加熱温度は $1,800^{\circ}\text{C}$ ～ $2,200^{\circ}\text{C}$ とすると石英ガラスの粘度が低くなって前段の減圧焼結で発生した泡が圧力差でつぶれ易くなり、目視でわかる泡がなくなるという有利性が与えられるけれども、これを $2,000^{\circ}\text{C}$ 以上とすると 510 の蒸気が激しく発生するので、これは好ましくは

ろ、外觀上不透明な径が $278\text{mm}\phi$ で容積 75L の石英インゴットが得られた。

つぎにこのインゴットをアルゴンガス雰囲気下で $2,000^{\circ}\text{C}$ に 1 時間加熱処理したところ、径が $470\text{mm}\phi$ で容積が 25L の透明なインゴット 44kg が得られ、このものの不純物量（化学分析値）、粘度、不純物の拡散速度（ Na^{+} イオンの拡散係数）をしらべたところ、第1表に示したとおりの結果が得られた。

しかし、比較のために天然の水晶粉を 10^{-3} トールの減圧下に $2,000^{\circ}\text{C}$ で溶融して作った石英（比較例1）、発煙状シリカをポリビニルアルコールを用いて円柱状に成形し、 10^{-3} トールの減圧下に $1,500^{\circ}\text{C}$ で焼結して作った石英（比較例2）、テトラエチルシリケートを塩酸の存在下で加水分解して得たシリカゾルをコロイダルシリカと混合し、成形したのち、 10^{-1} トールの減圧下に $1,800^{\circ}\text{C}$ で焼結して得た石英（比較例3）について、その化学分析値、粘度、不純物の拡散速度をしらべたところ、第1表に併記したとおりの結果が得ら

$1,800^{\circ}\text{C}$ ～ $2,000^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることがよい。なお、この加熱は常圧で行なえばよいが、これは 1 ～ 10 気圧での加圧下で行なってもよく、加圧とすればますます泡がつぶれ、目視では全く分らなくなるという有利性が与えられる。

〔実施例〕

つぎに本発明の実施例および比較例をあげる。

実施例1

1m^3 のグラスライニング反応器に 20 重量%の NH_4OH 300L を入れ、これに充分精製したメチルシリケート 265L を滴下し、 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ で加水分解反応を行なわせ、この反応液をフィルタープレスで固液分離してシリカ粉 135kg を作った。

ついで、このシリカを石英製容器に入れ、清浄な空気の存在下に 800°C で 20 時間加熱処理して脱水し、脱炭したところ、シリカ粉は 95kg となったので、この 50kg を外径 $300\text{mm}\phi$ ×内径 $280\text{mm}\phi$ の容積 $1,000\text{L}$ のカーボンケースに詰め、 10^{-3} トールの減圧下に $50^{\circ}\text{C}/\text{時の昇温速度}$ で $1,600^{\circ}\text{C}$ まで昇温して 2 時間焼結し、降温後取り出したとこ

れ、本発明の方法で得られた石英がすぐれた物性を示すことが確認された。

第 1 表

特性 例No.	化 学 分 析 値 (ppm)								粘度* (徐冷点) (℃)	拡散速度 (Na ⁺ イオンの 拡散係数) (cm ² /秒)
	Al	Fe	Na	K	Li	Ca	Ti	OH		
実施例 1	0.05	0.03	0.01	0.01	<0.01	0.07	<0.01	<2	1,250	4 × 10 ⁻⁶
比 較 例 1	18	2	2	2	1	1	2	<2	1,220	4 × 10 ⁻⁶
比 較 例 2	0.58	0.38	0.23	0.30	0.12	0.51	0.08	<2	1,150	1 × 10 ⁻⁵
比 較 例 3	0.13	0.03	0.10	0.08	<0.01	0.12	<0.01	5	1,160	8 × 10 ⁻⁶

(註) * 粘度……ピエー・ベンディグ法による測定値

実施例 2

実施例 1 で得られた不透明な石英インゴットを円研加工して 250 mmφ × 70 ㎖ のインゴットを作り、この中心に 50 mmφ の穴をあけ、 1,950℃ の電気炉中で延伸して外径 70 mm、内径 60 mm のパイプを作り、また上記の不透明インゴットについてはこれを円研加工によって 100 mmφ × 70 ㎖ のインゴットとしたのち酸水素火炎バーナーを用いて 10 mmφ のムク棒を試作した。

つぎにこのようにして作った石英パイプおよび棒の物性をしらべたところ、実施例 1 の第 1 表と同じ特性を示した。

〔発明の効果〕

本発明の合成石英ガラスの製造方法は前記したように、メチルシリケートをアンモニアの存在下で加水分解し、縮重合させて得たシリカを、酸化雰囲気中で加熱して脱炭後、減圧下に 1,500 ～ 1,700℃ で焼結し、ついで 1,800 ～ 2,200℃ に加熱するものであるが、これによれば高純度で粘度が高く、無泡で透明性がよく、不純物の拡散速度

が極めて遅い合成石英ガラスを得ることができるので、プロセスチューブ、ボート、カンチレバーなどの半導体用耐熱治具として、またハロゲンランプ、赤外線ヒーターなどの封管材として有用とされる合成石英ガラスを容易に、かつ安価に得ることができるという有利性が与えられる。

特許出願人 信越化学工業株式会社
代理人・弁理士 山 本 亮
〃 〃 荒 井 鍾

